



## 特 許 願

昭和 50 年 12 月 22 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

### 1. 発明の名称

发泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

### 2. 発明者

住所 神奈川県平塚市中原下宿 199  
氏名 佐山 博 之 (ほか3名)

### 3. 特許出願人

住所 東京都千代田区 内 幸 町 2 丁目 1 番 1 号  
名称 日本スチレンペーパー株式会社  
代表者 長 財 和 吉

### 4. 代理人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
名称 三菱瓦斯化学株式会社  
代表者 志 枝 義 郎 相 川 泰 吉  
(電話番号 283-5125-5130)

50 153107

明 細 書

#### 1. 発明の名称

发泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

分散剤を存在させた水性媒質中に、ポリオレフィン樹脂、該樹脂を架橋させ得る架橋剤、該樹脂 100 重量部に対し 10～80 重量部のスチレン系単量体及び該単量体を重合させ得る触媒を分散させ、前記単量体の重合及び前記ポリオレフィン樹脂の架橋を行なわせたのち一旦冷却し、次いで、該系にさらに前記ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し 20～70 重量部のスチレン系単量体、該単量体を重合させ得る触媒及び発泡剤を添加したのちスチレン系単量体を重合させることを特徴とする发泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は发泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 52-76372

④公開日 昭 52.(1977) 6.27

②特願昭 50-153107

②出願日 昭 50.(1975) 12.22

審査請求 未請求 (全 8 頁)

庁内整理番号

7811 87  
6424 45

⑤日本分類

25(5)A501.22  
26(3)E8/1

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08J 9/16A  
C08F255/02

識別  
記号

造方法に関するものである。更に詳しくは、ポリオレフィン樹脂粒子に発泡剤を含ませて发泡性ポリオレフィン樹脂粒子となし、該粒子を軟化点以上に加熱して予備発泡粒子となす時に均質且つ高倍率に発泡し、該発泡粒子を型枠に充填し更に加熱することによりさらに高倍率に二次発泡させることができる。成型性に優れ且つ発泡剤の保持性が良く、長期間放置した場合でも高発泡性を維持する发泡性ポリオレフィン樹脂粒子を工業的に有利に製造する方法に関するものである。

通常、高倍率に予備発泡し得る发泡性ポリオレフィン樹脂粒子を得るには、たとえば、n-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、ジクロロジフルオロエタン等の揮発性発泡剤をポリオレフィン樹脂粒子に含浸させることが必要である。然しポリオレフィン樹脂は、ガス透過性が大きく、発泡剤の逃散が早い為、発泡剤を含浸せしめた後迅速に加熱予備発泡せしめないと、時間の経過と共に急速に発

泡性が低下する。又成形時には一度予備発泡した粒子に再度発泡剤を含浸せしめて二次発泡をさせることが必要である。しかし一度予備発泡させた粒子に更に発泡剤を含浸させるには耐圧、大容積の容器、加熱、冷却装置等の設備が必要であると共に、作業操作が煩雑となる欠点がある。

そこでポリオレフィン樹脂に含浸せしめた揮発性発泡剤の逸散を防止し、発泡を有利に行なわせる方法として該樹脂の分子間に架橋を生じさせ、該樹脂の粘弾性的流動性を発泡に適した状態とすることが知られている。すなわち、Ⅲポリオレフィン樹脂に種々の方法により発泡剤を含有させたのち放射線を照射して架橋せしめる方法、Ⅳ該樹脂に発泡剤及び有機過酸化物からなる架橋剤を混合した組成物を加熱し発泡剤を含浸させると共に過酸化物の分解によつて発生したラジカルによつてポリオレフィン樹脂を架橋させる方法、例えば特公昭45-52622号の如く発泡剤の含浸と架橋とを懸濁液中で

- 3 -

であつたり、また二次発泡力が劣り、成形性のよい発泡性粒子は得られ難い。これらの欠点を改良する手段として特開昭49-97884号の方法がまた提案されている。この方法では、これまでの欠点が改良された剛性のある発泡性ポリエチレン樹脂粒子に通ずるポリエチレン樹脂粒子であるが、これに発泡剤を含浸させた発泡性粒子を使用した発泡成形品は、粒子同士の融着性等が十分でなく、脆く、割性に劣り、割性、特に耐折曲げ性に劣る欠点がある。

本発明者等は、これらの種々の欠点を克服し、耐熱、耐薬品性に富み弾発性発泡剤の保持性に優れ、予備発泡時の高発泡性及び成形時の二次発泡力が大きく優れた成形性を有し、且つまたポリオレフィン樹脂特有の性質を維持し乍ら、剛性に富む発泡性ポリオレフィン樹脂粒子を工業的に有利に製造する方法について鋭意研究した結果、ポリオレフィン樹脂を架橋させる前後にスチレン系単量体を含浸、重合させることにより発泡剤の保持性が著しく改善され、二次発

- 5 -

同時に行なわせる方法などが知られている。

然し、前者は特別な設備と莫大な費用を要したがつて発泡性ポリオレフィン樹脂粒子自体が高価となり経済的に好ましくない。後者の方法においては、ポリオレフィン樹脂の架橋と発泡剤の含浸を同時に行なわせるものであるが、架橋を能率的に行なわせるには、通常140℃以上の比較的高温で行なわせることが必要であり、このような高温下では、ポリオレフィン樹脂は一部熔融し、ポリオレフィン樹脂粒子同士の融着が起り易く、しかも弾発性発泡剤が共存するため、さらに一層ポリオレフィン樹脂粒子同士の融着が起り易くなり塊状化し易い欠点がある。また、特公昭45-32623号公報の方法も提案されているが、この方法では、ポリエチレン樹脂粒子に対するスチレン単量体の量が制限され、スチレン単量体を使用し、これを重合させてポリエチレン樹脂粒子中にポリスチレンを含ませる目的を十分に発揮することができない。これを予備発泡させた線発泡性が不十分

- 4 -

泡性が向上し、二次発泡時におけるポリオレフィン樹脂粒子同士の融着性がよくかつ成形後の収縮性のない発泡成形品を賦与する発泡性粒子が得られることを見出した。

すなわち、分散剤を存在させた水性媒質中に、ポリオレフィン樹脂、該樹脂を架橋させ得る架橋剤、該樹脂100重量部に対し10〜80重量部のスチレン系単量体及び該単量体を重合させ得る触媒を分散させ、前記単量体の重合及び前記ポリオレフィン樹脂の架橋を行なわせたのち一旦冷却し、次いで該系にさらに前記ポリオレフィン樹脂100重量部に対し20〜70重量部のスチレン系単量体、該単量体を重合させ得る触媒及び発泡剤を添加したのち、スチレン系単量体を重合させることを特徴とする発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法に関する。

本発明に使用するポリオレフィン樹脂は、低密度及び高密度ポリエチレン、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、エチレンを50mol%以上含む他のビニル単量体との共重合体、エチレ

- 6 -

ン-プロピレン共重合体等、またはポリオレフィン樹脂50wt%以上を含む他の熱可塑性樹脂等とのブレンド物で球状またはベレット状の粒子形のもので大きさは通常1〜5mm程度のものが用いられる。本発明においては結晶化度が大きく、高密度で且つ軟化温度の高いポリオレフィン樹脂粒子が揮発性発泡剤の保持性に優れしかも耐性に富む成形品が得られるため好適である。

本発明で使用するポリオレフィン樹脂を架橋させる架橋剤としては、たとえば、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサシ、1,3-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)イソプロピル)ベンゼン、1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサシ、4,4-ジブチルパーオキシバレリクアジツドローブチルエステル等がある。

- 7 -

ルなどとの混合物が用いられ、該スチレン系単量体は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し30〜150重量部用いられる。該スチレン系単量体は上記の範囲内で用いられ、使用量が30重量部より少ないときは、発泡剤の保持性が悪く、二次発泡力が小さく、また150重量部より多くなると、ポリオレフィン樹脂特有の物性を失ない硬くて脆いものとなり好ましくない。即配スチレン系単量体の使用量は50〜90重量部が好適である。本発明においては、ポリオレフィン樹脂粒子を架橋させる前後に、即配スチレン系単量体をポリオレフィン樹脂粒子に含浸させ、重合させることが特徴であり、所定量の即配スチレン系単量体を、まず、ポリオレフィン樹脂100重量部に対し10〜80重量部添加し、ポリオレフィン樹脂粒子に含浸させ、重合させ、次いで、ポリオレフィン樹脂の架橋後さらにポリオレフィン樹脂100重量部に対し20〜70重量部添加し、ポリオレフィン樹脂粒子に含浸させ、重合させるものである。

- 9 -

該架橋剤は、スチレン系単量体に溶解させてスチレン系単量体と共にポリオレフィン樹脂粒子中に含浸せしめるのが好ましい。その他にポリオレフィン樹脂を僅かに溶解させ、かつ、スチレン系単量体の重合反応に支障を来さない溶剤に溶解させて添加することもできる。使用量は通常ポリオレフィン樹脂粒子100重量部に対して3重量部以下、一般には0.2〜2.0重量部で十分である。ポリオレフィン樹脂粒子は上記架橋剤によつてゲル分率(キシレン不溶解分)20〜60重量%の均質な架橋を有する粒子に調製される。ゲル分率が20%以下では発泡粒子が収縮し易く、予備発泡時に破裂し易い。又、60%以上では発泡しにくくなり硬さが増して使れた成形品が得られ難い。

本発明ではスチレン系単量体が用いられる。該単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンまたは、スチレンを主成分とするスチレンと共重合可能な他の単量体、たとえば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニ

- 8 -

本発明では、さらに即配スチレン系単量体の他に少量のジビニル化合物、たとえば、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエンなどを即配スチレン系単量体と混合して用いることが好ましい。該ジビニル化合物を用いることによりポリスチレン樹脂の分子間に交叉結合が起<sup>り</sup>、得られる成形品の機械的強度、耐熱性、耐油耐薬品性を向上させることが出来る。又、重合成いは架橋反応時の粒子間志の融着を防止するためにも有用である。然し、この添加量が多い場合には交叉結合が多くなり発泡しにくくなる。従つて使用量はスチレン系単量体100重量部に対して0.25重量部以下、通常0.01〜0.2重量部で十分である。

スチレン系単量体を重合させるのに使用される触媒としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-ターシャリーブチル・パーオキサイド、クメン・パーオキサイドなどの有機過酸化物またはアゾビスイソブチロニトリル、等である。これらの重合触媒はスチレン系単量体に溶

- 10 -

解せしめて用いるのが好ましい。使用量はスチレン系単量体100重量部に対して2重量部以下の量、通常0.5〜1.5重量部で十分である。

本発明で使用される分散剤としては、水に難溶性の金属塩、又はポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の有機分散剤が使用し得る。特に周期律表第Ⅱ族の金属の炭酸塩もしくは水酸化物が好ましい。例えば、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化バリウム、塩基性炭酸亜鉛等は水性媒質中でのポリオレフィン樹脂粒子の分散保護効果が優れている。これらのうち特に塩基性炭酸亜鉛は、有機過酸化合物等の水性媒質中への分散を促進しポリオレフィン樹脂粒子の融着防止に効果がある。その使用量はポリオレフィン樹脂粒子100重量部に対して2重量部以下の量で十分である。

また、本発明に用いられる発泡剤は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、

-11-

防止剤等の所望の公知の添加剤を必要に応じて加することは差しつかえない。

上述したように、本発明による発泡性ポリオレフィン樹脂粒子は、まず、ポリオレフィン樹脂粒子に所定量のスチレン系単量体の一部を~~均一に含浸させ該単量体を重合させたのち~~均一に含浸させ該単量体を重合させたのちポリオレフィン樹脂を架橋させる。次いで、さらに~~スチレン系単量体~~重合体<sup>重合体</sup>を含浸させるとともに発泡剤を含有させ、該単量体を重合させ、また所望によりジビニル化合物を添加してポリスチレン樹脂の交叉結合を行なわせた架橋された発泡性粒子であつて、耐熱性、耐薬品性、発泡剤の保持性がよく、予備発泡性が良好で、二次発泡力にすぐれ、成形性が良好である。さらに得られた成形品は韌性に富み、機械的強度、特に耐折曲げ強度性が良く、耐久強度も良好である。

次に本発明方法を実施例を示して更に具体的に説明する。

-13-

特開昭52-76372(4)

オクタン等の炭素数3〜8の常態で気体ないし液状の脂肪族炭化水素、ジクロロジフル<sup>2</sup>クロメタン、トリクロロモノフル<sup>2</sup>クロメタン、モノクロロペンタフル<sup>2</sup>クロエタン等のヘロゲン化炭化水素または石油エーテルなどがあげられ、常圧下融点が100℃以下の常態で気体ないし液状化合物である。これらの発泡剤は1種または2種以上の混合物で使用され、特に脂肪族炭化水素とヘロゲン化炭化水素との組合せが好適である。本発明によればこれらの発泡剤は、ポリオレフィン樹脂を架橋させたのち、スチレン系単量体と共に添加する際に加えられる。該発泡剤は通常、ポリオレフィン樹脂及び架橋されたスチレン系単量体の合計量に対し40重量部以下、30〜10重量部<sup>2</sup>が用いられる。また融点100〜150℃の芳香族炭化水素、たとえば、トルエン、キシレンなどを少量併用すると前記発泡剤の保持性が改善されるので好ましい一つの態様である。

さらに、本発明では、難燃剤、着色剤、帯電

-12-

#### 実施例 1

内容積2公升のオートクレーブに純水1000重量部及び分散剤として塩基性炭酸亜鉛2重量部を加えた水性媒質中に粒径2〜4 $\mu$ mのMIが10、密度0.923及び軟化点100℃のポリエチレン樹脂粒子200重量部を懸濁せしめた。これにスチレン単量体100重量部に重合用触媒としてベンゾイルパーオキサイド10重量部及びジビニルベンゼン0.1重量部、架橋剤としてジクミルパーオキサイド1.6重量部とを溶解せしめた。単量体溶液を攪拌しながら前記水性媒質中に添加した後系内を真空脱気し、攪拌速度400r.p.m.にて系内の温度70℃で1時間攪拌したのち、温度を85℃に昇温し攪拌下に2時間保持してスチレンを重合させたのち更に150℃に昇温して攪拌下に2時間保持した後室温に冷却した。

次いで、更にスチレン単量体60重量部にベンゾイルパーオキサイド0.6重量部、ジビニルベンゼン0.06重量部及び~~架橋剤として~~ n-ヘ

-14-

キサン3.6重量部を溶解させた単量体溶液を前記水性媒質中に添加した後更に発泡剤としてジクロロジフルオロメタン7.2重量部を加え400 r.p.m.で攪拌しながら80℃で5時間保持した後冷却した。

得られた内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子のゲル分率は4.5%で、発泡剤の含有量は該樹脂粒子100重量部に対して1.4重量部であつた。次に該樹脂粒子を水蒸気で110℃に加熱した結果見かけ比重0.026の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を乾燥した後、金型に充填し水蒸気によつて圧力1.5 kg/cm<sup>2</sup>で加熱成形し、外觀、触覚共に優れた成形品を得た。また得られた成形品は強靱性があり、耐折曲げ性にすぐれ、耐圧耐水久重もすぐれていた。

#### 実施例 2

実施例1の一段目の反応操作に於いて添加す

-15-

#### 実施例 3

実施例1の一段目の反応操作に於いて添加するスチレン単量体を60重量部、ベンゾイルパーオキサイドを0.6重量部、ジビニルベンゼンを0.06重量部、更に二段目の反応操作に於いて添加するスチレン単量体を40重量部、ベンゾイルパーオキサイドを0.4重量部、ジビニルベンゼンを0.04重量部、n-ヘキサン3重量部及びジクロロジフルオロメタン60重量部にした以外は実施例1と同条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は5.6%で発泡剤含有量は該樹脂粒子100重量部に対して1.1重量部であつた。またこの樹脂粒子を水蒸気で120℃に加熱して見かけ比重0.027の予備発泡粒子が得られた。

#### 実施例 4

実施例1において、ポリエチレン樹脂粒子をM1が0.3、密度0.955の高密度ポリエチレン

-17-

スチレン単量体を<sup>1.5</sup>0.5重量部、重合触媒ベンゾイルパーオキサイドを<sup>1.5</sup>0.15重量部、ジビニルベンゼンを<sup>0.15</sup>0.05重量部、更に二段目の反応操作に於いて添加するスチレン単量体を<sup>5.0</sup>5.0重量部、重合触媒ベンゾイルパーオキサイドを<sup>0.5</sup>0.5重量部、ジビニルベンゼン<sup>0.05</sup>0.05重量部、発泡剤n-ヘキサン5.0重量部、更にジクロロジフルオロメタン100重量部にした以外は全て実施例1と同一の条件で行なつて内部にポリエチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。

該樹脂粒子のゲル分率は3.8%で発泡剤含有量は該樹脂粒子100重量部に対して1.3重量部であつた。又この樹脂粒子を水蒸気で115℃に加熱した結果見かけ比重0.028の予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を乾燥したのち金型に充填し、実施例1と同様にして外觀、触覚性ともにすぐれ、強靱性がある成形品を得た。

-16-

ン樹脂粒子を使用した以外は実施例1と同条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は4.0%で発泡剤含有量は該樹脂粒子100重量部に対して1.6重量部であつた。この樹脂粒子を水蒸気で115℃に加熱して見かけ比重0.025の予備発泡粒子を得た。

得られた予備発泡粒子を乾燥した後各々金型に充填し、水蒸気で圧力1.5 kg/cm<sup>2</sup>に加压し、加熱成形して外觀、触覚共に優れた靱性があり、耐折曲げ性、耐圧耐水久重性にすぐれた成形品を得た。

#### 実施例 5

実施例1において、ジクロロジフルオロメタンを発泡剤としてn-ブタン3.6重量部用いた以外は実施例1と同様に行なつて発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。

得られた内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子のゲル分率は4.5%であつた。又発泡剤の含有量は該樹脂粒

-18-

子100重量部に対して20重量部であつた。次に該樹脂粒子を水蒸気で110℃に加熱した結果見かけ比重0.029の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。この予備発泡粒子を風乾した後、金型に充填し、水蒸気によつて圧力15 kg/cm<sup>2</sup>で加熱成形し、外観、融着共に優れた成形品を得た。また得られた成形品は強靱性があり、耐折曲げ性にすぐれ、耐圧縮永久歪もすぐれていた。

## 実施例 6

実施例1においてn-ヘキサンを使用することなく、ジクロロフル<sup>2</sup>オメタンのみを使用した以外は実施例1と同様にして発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子はゲル分率45%で、発泡剤の含有量は樹脂100重量部に対し13.5重量部であつた。該樹脂粒子を水蒸気で110℃に加熱し見かけ比重0.027の予備発泡粒子を得た。該予備発泡粒子を金型に充填し、実施例1と同様にして外観が良好な、

-19-

発泡剤としてn-ヘキサン3.6重量部を溶解させた単量体溶液を即配水性媒質中に添加した後、更に発泡剤としてジクロロフル<sup>2</sup>オメタン7.2重量部を加え、400 r.p.m.で撹拌しながら80℃で5時間保持した後冷却した。

得られた内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子のゲル分率は43%であり、発泡剤含有量はポリエチレン樹脂粒子100重量部に対し14.3重量部であつた。次に該樹脂粒子を真空気温度160℃の赤外線炉で加熱した結果、比重0.028の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を熱成後、金型に充填し、圧力15 kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気で加熱成形し、収縮がなく外観及び融着共に優れた厚さ10%の板状成形品を得た。該成形品は180°の折曲げ試験でも亀裂を生じない靱性に富んだ成形品であつた。

## 実施例 8

実施例7における最初の操作に於いて添加す

-21-

靱性がある成形品を得た。

## 実施例 7

内容積2公升のオートクレーブに純水1000重量部及び分散剤として塩基性炭酸亜鉛2重量部を加えた水性媒質中に実施例1に用いたポリエチレン樹脂粒子200重量部を懸濁せしめた。

これにスチレン単量体60重量部にジビニルベンゼン0.6重量部、ベンゾイルパーオキサイド0.6重量部及びジクミルパーオキサイド1.6重量部を溶解せしめた単量体溶液を撹拌しながら前記水性媒質中に添加した後、系内空間部を真空置換し、撹拌速度を400 r.p.m.に合せ昇温して70℃で1時間保持し、スチレン単量体をポリエチレン樹脂粒子中に含浸せしめた後、85℃に昇温し2時間保持してスチレン単量体を重合させたのち更に150℃に昇温して2時間保持した後冷却した。次いでスチレン単量体100重量部にベンゾイルパーオキサイド1.0重量部、ジビニルベンゼン0.1重量部及び

-20-

スチレン単量体を40重量部、ジビニルベンゼンを0.04重量部、重合用触媒ベンゾイルパーオキサイドを0.4重量部とし、更に後の操作に於いて添加するスチレン単量体を60重量部、ジビニルベンゼンを0.06重量部、ベンゾイルパーオキサイドを0.6重量部、発泡剤n-ヘキサン3.0重量部及びジクロロフル<sup>2</sup>オメタン6.0重量部にした以外は全て実施例7と同一の条件で行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。

該樹脂粒子のゲル分率は、39%で発泡剤含有量はポリエチレン樹脂粒子100重量部に対し14.5重量部であつた。又この樹脂粒子を温度160℃の赤外線炉で加熱した結果、比重0.029の均質微細なセル状態を有する予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を熱成後、型枠に充填し、圧力15 kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気で加熱成形し、収縮がなく、外観及び融着共に優れた成形品を得た。この成形品は、極めて靱性に富むものであつた。

-22-

## 比較例 1

実施例1と同様の、ポリエチレン樹脂粒子を懸濁させ<sup>氏</sup>水性媒質中に、スチレン単量体160重量部にジビニルベンゼン0.16重量部、ベンゾイルパーオキサイド16重量部及び架橋剤としてジクロロジフル<sup>7</sup>オロメタンを16重量部と $\alpha$ -ヘキサン36重量部とを溶解せしめた単量体溶液を攪拌しながら前記水性媒質中に添加した後、実施例1と同様な条件下に実施したのち、次にスチレン単量体は使用することなく発泡剤としてジクロロジフル<sup>7</sup>オロメタンを実施例1と同量加え、実施例1と同様な条件下に実施してポリスチレン樹脂を含有する発泡性架橋ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は4.2%で、発泡剤含有量は、該樹脂粒子100重量部に対して1.5重量部であつた。次に該樹脂粒子を水蒸気で115℃に加熱した結果、比重0.029の予備発泡粒子が得られた。該予備発泡粒子を風乾した後金型に充填し水蒸気によつて圧力1.5 kg/cm<sup>2</sup>で加熱成形した成形品は、

-23-

し圧力1.5 kg/cm<sup>2</sup>の水蒸気で加熱成形した成形品は二次発泡力が少なく、且つ融着の悪いオロシ状の物しか得られなかつた。

特許出願人 日本スチレンペーパー株式会社  
代表者 長 野 和 吉

代 理 人 三型瓦斯化学株式会社  
代表者 相 川 泰 吉

二次発泡力が少なく、融着不十分で且つ収縮変形したものしか得られなかつた。

## 比較例 2

実施例1における最初の操作に於いて添加するスチレン単量体を30重量部、ジビニルベンゼンを0.03重量部、ベンゾイルパーオキサイドを0.3重量部として、更に後半の操作に於いて添加するスチレン単量体を20重量部、ジビニルベンゼンを0.02重量部、ベンゾイルパーオキサイドを0.2重量部、発泡剤 $\alpha$ -ヘキサンを2.5重量部及びジクロロジフル<sup>7</sup>オロメタンを50重量部にした以外は全て実施例1と同様に行なつて内部にポリスチレン樹脂を含有する発泡性ポリエチレン樹脂粒子を得た。該樹脂粒子のゲル分率は4.6%で発泡剤の含浸率は1.42重量部であつたが、該樹脂粒子を水蒸気で120℃に加熱しても見かけ比重0.1の低倍率の予備発泡粒子しか得られなかつた。

又該予備発泡粒子を風乾した後、金型に充填

-24-

## 5. 前記以外の発明者

チガヤヤシハミダイラ  
住所 神奈川県茅ヶ崎市浜見平 4-5-310  
氏名 イザワ ススム  
井 沢 進

チガイハラシカイフルマ  
住所 神奈川県相模原市上野国 1129-5  
氏名 ムラカミ シロウ  
村 上 松 治

ヒラフカンセンゾウ ガン  
住所 神奈川県平塚市千石河岸 25-2  
氏名 イナベ ヒロ  
稲 田 秀 治

昭和 51 年 / 月 29 日

昭和 50 年 12 月 22 日

特 許 庁 長 官 殿

特 許 庁 長 官 殿

## 1. 事件の表示

昭和 50 年特許出願第 153107 号

## 2. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号

名称 日本スチレンペーパー株式会社

代表者 ナガノワサキ  
長野和吉

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 アイカワダイイチ  
相川 崇吉

## 5. 補正の対象 特許願

## 6. 補正の内容

別紙の通り特許願を補正し、委任状を添付する。

## 5. 添付書類の目録

- |          |        |
|----------|--------|
| 1) 明 細 書 | 1 通    |
| 2) 特 許 願 | 副本 1 通 |
| 3) 委 任 状 | 1 通    |

## 6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県茅ヶ崎市 旗見平 4-5-310  
氏名 イノ サワ ススム  
井 沢 進

住所 神奈川県相模原市上野国 1129-5  
氏名 ムラ カミ シロウ  
村 上 松 治

住所 神奈川県平塚市千石河岸 23-2  
氏名 イナ ダ ヒデ ハル  
稲 出 秀 治

## 1. 発明の名称

ハンボウセイ シュンリウシ セイゾクホウ  
発泡性ポリオレフィン樹脂粒子の製造方法

## 2. 発 明 者

住所 神奈川県平塚市中原下 宿 199  
氏名 アキ ヤマ ヒロ ニキ  
岡 山 和 之 (ほか 3 名)

## 3. 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号  
名称 日本スチレンペーパー株式会社  
代表者 ナガノワサキ  
長野和吉

## 4. 代 理 人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
名称 三菱瓦斯化学株式会社  
代表者 志 岐 義 郎 相川 崇吉  
(電話番号 283-5125~5130)



特許法第17条の2による補正の掲載  
 昭和50年特許願第153107号(特開昭  
 52-76372号 昭和52年6月27日  
 発行公開特許公報 52-764号掲載)につ  
 いては特許法第17条の2による補正があったので  
 下記の通り掲載する。

序内整理番号	日本分類
7311 37 6424 45	25B1H501.22 26(3)E311

手続補正書 (特許法第17条の2  
 第1項・第2項・第3項に  
 昭和52年6月27日)

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第153107号

2. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン樹脂粒の  
 製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

名称 日本スチレンペーパー株式会社

代表者 ナガ ノ ワ ケ  
 長 野 和 吉

4. 代理人

住所(〒100)東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 アイ カワ ナガ  
 相 川 泰 吉

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書 発明の詳細な説明の項

7. 補正の内容

(1) 明細書 第9頁第9~10行 「50~90重量部」

と「60~120重量部」と訂正する。

(2) " 第12頁第11行 「架橋」と「架橋」

と訂正する。

(3) " 第12頁第15行 「30~10重量部」

前に「好ましくは」と挿入する。

(4) " 第16頁第9行 「ポリエチ」と「ポ

リスチ」と訂正する。

(5) " 第21頁第11行、第22頁第14行、

及び第23頁第18行の「比重」と「比重」  
 と訂正する。

(6) " 第7頁第3~4行 「本発明の範囲は

……製造である」と削除する。